

日本特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

20.10.2004

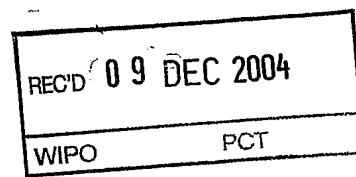
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日      2004年  3月  1日  
Date of Application:

出願番号      特願2004-056245  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2004-056245]

出願人      住友チタニウム株式会社  
Applicant(s):



PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川

洋

**【書類名】** 特許願  
**【整理番号】** P3460AP810  
**【提出日】** 平成16年 3月 1日  
**【あて先】** 特許庁長官 今井 康夫殿  
**【国際特許分類】** C22C 14/00  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1番地 住友チタニウム株式会社内  
 【氏名】 小笠原 忠司  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1番地 住友チタニウム株式会社内  
 【氏名】 山口 誠  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1番地 住友チタニウム株式会社内  
 【氏名】 堀 雅彦  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1番地 住友チタニウム株式会社内  
 【氏名】 上西 徹  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1番地 住友チタニウム株式会社内  
 【氏名】 竹村 和夫  
**【特許出願人】**  
 【識別番号】 397064944  
 【氏名又は名称】 住友チタニウム株式会社  
**【代理人】**  
 【識別番号】 100123467  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 柳館 隆彦  
 【電話番号】 06-6201-3851  
**【手数料の表示】**  
 【予納台帳番号】 233527  
 【納付金額】 21,000円  
**【提出物件の目録】**  
 【物件名】 特許請求の範囲 1  
 【物件名】 明細書 1  
 【物件名】 図面 1  
 【物件名】 要約書 1  
 【包括委任状番号】 0216663

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項1】**

Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であって、CaCl<sub>2</sub>を含み且つ600°C以下に保持した溶融塩中にNaを導入してCaを生成する、Na導入によるCa生成工程と、TiCl<sub>4</sub>を含む金属塩化物を前記溶融塩中に供給して、前記溶融塩中に生成されたCaと反応させることにより、前記溶融塩中にTi又はTi合金を生成する、還元反応によるTi生成工程と、前記溶融塩中に生成された前記Ti又はTi合金を前記溶融塩から分離するTi分離工程とを含むことを特徴とするCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

**【請求項2】**

Na導入によるCa生成と還元反応によるTi生成とを同一反応槽内で行なう請求項1に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

**【請求項3】**

NaClを含む溶融塩の電気分解によりNaを生成する電解工程を含み、該電解工程で生成されたNaを前記溶融塩中に導入する請求項1に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

**【請求項4】**

前記電解工程では、溶融塩を600°C超に保持する請求項3に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

**【請求項5】**

前記Ti又はTi合金から分離された溶融塩を前記電解工程へ供給する請求項3に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

**【請求項6】**

前記電気分解に伴って副生するCl<sub>2</sub>ガスをTiO<sub>2</sub>に反応させてTiCl<sub>4</sub>を生成する塩化工程を含み、該塩化工程で生成されたTiCl<sub>4</sub>を前記Ti又はTi合金の生成反応に使用する請求項3に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

**【請求項7】**

前記Ti又はTi合金から分離された溶融塩を前記電解工程へ供給する前に600°C超に昇温してNaを生成し、生成したNaを分離除去した後に、前記溶融塩を電解工程へ導入するNa分離工程を含む請求項5に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

**【請求項8】**

前記Na分離工程は、前記Ti分離工程を兼ねる請求項7に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

**【請求項9】**

前記CaCl<sub>2</sub>を含む溶融塩は、CaCl<sub>2</sub>及びNaClを融点が600°C以下となる比率で含む混合溶融塩である請求項1に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

**【請求項10】**

前記混合溶融塩は、更にKC<sub>1</sub>、LiCl及びCaF<sub>2</sub>のうちの少なくとも1種を融点が600°C以下となる比率で含む混合溶融塩である請求項9に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

**【請求項11】**

前記TiCl<sub>4</sub>を含む金属塩化物は、TiCl<sub>4</sub>及び他の金属塩化物を含む混合物である請求項1に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

**【請求項12】**

生成されるTi又はTi合金は、粒径が平均で0.5~50μmの粉粒体である請求項1に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

**【請求項13】**

前記Ti生成工程に使用される溶融塩中のCa濃度を0.01%以上に管理する請求項出証特2004-3107426

1に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

**【書類名】**明細書

**【発明の名称】**Ca還元によるTi又はTi合金の製造方法

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、TiCl<sub>4</sub>を含む金属塩化物をCaにより還元処理して金属Ti又はTi合金を製造するCa還元によるTi又はTi合金の製造方法に関する。

**【背景技術】**

**【0002】**

金属Tiの工業的な製法としては、TiCl<sub>4</sub>をMgにより還元するクロール法が一般的である。このクロール法では、還元工程—真空分離工程を経て金属Tiが製造される。還元工程では、反応容器内でTiの原料であるTiCl<sub>4</sub>がMgにより還元され、スポンジ状の金属Tiが製造される。真空分離工程では、反応容器内に製造されたスポンジ状の金属Tiから未反応のMg及び副生物であるMgCl<sub>2</sub>が除去される。

**【0003】**

還元工程について詳しく説明すると、この工程では、反応容器内に溶融Mgを充填し、その液面に上方からTiCl<sub>4</sub>の液体を供給する。これにより、溶融Mgの液面近傍でTiCl<sub>4</sub>がMgにより還元され、粒子状の金属Tiが生成する。生成した金属Tiは逐次下方へ沈降する。これと同時に、溶融MgCl<sub>2</sub>が液面近傍に副生するが、溶融MgCl<sub>2</sub>の比重は溶融Mgの比重より大きい。この比重差のため、副生した溶融MgCl<sub>2</sub>が下方へ沈降し、代わりに溶融Mgが液面に現れる。この比重差置換により、液面に溶融Mgが供給され続け、反応が継続される。

**【0004】**

クロール法による金属Tiの製造では、高純度の製品を製造することが可能である。しかし、バッチ式であるために製造コストが嵩み、製品価格が非常に高くなる。その上、TiCl<sub>4</sub>の供給速度を上げることが困難なことも、製造コストが嵩む原因の一つになっていている。TiCl<sub>4</sub>の供給速度が制限される理由としては次の3つが考えられる。

**【0005】**

クロール法での生産性を高めるには、Tiの原料であるTiCl<sub>4</sub>の供給速度、即ち溶融Mgの液面への単位面積・単位時間あたりの供給量を増大させるのが有効である。しかし、供給速度を大きくしすぎると、溶融Mgの液面で起こる還元反応の奪熱が間に合わないため、反応によって液面で生成された溶融MgCl<sub>2</sub>の温度が上昇し、その比重がなくなるため、わなくなり、液面にMgCl<sub>2</sub>が残ってこれにTiCl<sub>4</sub>が供給されるようになるため、T<sub>i</sub>Cl<sub>4</sub>の利用効率が下がる。その結果、供給原料が未反応のTiCl<sub>4</sub>ガスやTiCl<sub>3</sub>などの未反応生成ガス（これらを未反応ガスという）となって反応容器外へ排出される。また、未反応ガスの発生は容器内圧の急激な上昇を伴うために避ける必要がある。これらの理由から、Tiの原料であるTiCl<sub>4</sub>の供給速度には限界がある。

**【0006】**

TiCl<sub>4</sub>の供給速度を大きくすると、液面より上方の容器内面におけるTi析出量が多くなる。還元反応が進むにつれて溶融Mgの液面を断続的に上昇させるため、容器上部内面における析出Tiが、還元反応の後半では溶融Mgに漬かり、Mg液面の有効面積が減少し、反応速度が低下する。これを抑えるために、TiCl<sub>4</sub>の供給速度を制限し、容器上部内面におけるTi析出を抑制することが必要となる。容器上部内面におけるTi析出を抑制するための別の対策が特許文献1により提示されているが、十分ではない。

**【0007】**

【特許文献1】特開平8-295995号公報

**【0008】**

クロール法では又、反応容器内の溶融Mg液の液面近傍だけで反応が行われるため、発熱エリアが狭い。そのため、高速でTiCl<sub>4</sub>を供給すると、冷却が間に合わなくなる。これも、TiCl<sub>4</sub>の供給速度が制限される大きな理由である。

## 【0009】

$TiCl_4$  の供給速度に直接影響する問題ではないが、クロール法では、溶融Mg液の液面近傍で  $Ti$  が粒子状に生成され、沈降する。しかし、溶融Mgの濡れ性（粘着性）のため、生成された  $Ti$  粉が凝集した状態で沈降し、沈降中にも溶融液の温度により焼結して粒成長し、反応容器外へ回収することが困難である。このため、連続的な製造が困難であり、生産性が阻害されている。 $Ti$  が反応容器内にスポンジチタンとしてバッチ方式で製造されるのはまさにこのためである。

## 【0010】

クロール法以外の  $Ti$  製造方法に関しては、 $TiCl_4$  の還元剤として Mg 以外に例えれば Ca の使用が可能なことが特許文献 2 に記載されている。そして、Ca による還元反応を用いた  $Ti$  製造方法としては、反応容器内に  $CaCl_2$  の溶融塩を保持し、その溶融塩中に上方から金属 Ca 粉末を供給して、溶融塩中に Ca を溶け込ませると共に、下方から  $TiCl_4$  ガスを供給して、 $CaCl_2$  の溶融塩中で溶解 Ca と  $TiCl_4$  を反応させる方法が特許文献 3 に記載されている。

## 【0011】

【特許文献 2】米国特許第 2205854 号明細書

## 【0012】

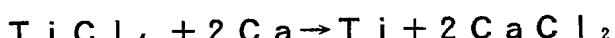
【特許文献 3】米国特許第 4820339 号明細書

## 【0013】

Ca による還元では、化学式 1 の反応により、 $TiCl_4$  から金属  $Ti$  が生成され、それと共に  $CaCl_2$  が副生する。Ca は Mg より Cl との親和力が強く、原理的には  $TiCl_4$  の還元剤に適している。特に、特許文献 3 に記載された方法では、Ca を溶融  $CaCl_2$  中に溶解させて使用する。溶融  $CaCl_2$  中での Ca 還元反応を利用すれば、クロール法のように反応容器内の還元剤の液面に  $TiCl_4$  を供給する場合と比べて反応場が広がり、発熱領域も広がり冷却が容易になることから、 $Ti$  の原料である  $TiCl_4$  の供給速度を大幅に増大でき、生産性の大幅な向上を期待できる。

## 【0014】

【化 1】



## 【0015】

しかしながら、特許文献 3 に記載された方法は、工業的な  $Ti$  製造法としては成立し得ない。なぜなら、 $CaCl_2$  の溶融塩中に Ca を溶解させるために、金属 Ca の粉末を使用するからである。即ち、金属 Ca の粉末は極めて高価であるため、製造コストは、 $TiCl_4$  の供給速度が制限されるクロール法よりも高価となるのである。加えて、反応性が強い Ca は取り扱いが非常に難しく、このことも、Ca 還元による  $Ti$  製造方法の工業化を阻害する大きな要因になっている。

## 【0016】

更に別の  $Ti$  製造方法としては、特許文献 4 に記載されたオルソンの方法がある。これは、 $TiCl_4$  を経由せず、 $TiO_2$  を Ca により直接還元する酸化物直接還元法の一種である。酸化物直接還元法は高能率であるが、高純度の  $Ti$  を製造するのには適さない。なぜなら、高価な高純度の  $TiO_2$  を使用しなければならないからである。

## 【0017】

【特許文献 4】米国特許第 2845386 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0018】

本発明の目的は、高純度の金属  $Ti$  又は  $Ti$  合金を高能率に、しかも高価な還元剤を使用することなく経済的に製造することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0019】

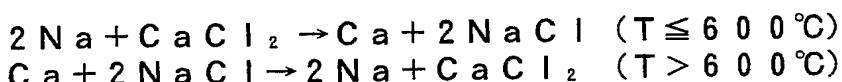
上記目的を達成するために、本発明者らは、TiCl<sub>4</sub>のCa還元が不可欠であると考え、特許文献3に記載されたようなCaCl<sub>2</sub>の溶融塩中に溶解するCaの利用を企画した。この場合、還元反応容器内では、前記した化学式1の反応の進行に伴い、溶融塩中のCaが消費され、これを補うために、特許文献3に記載された方法では、金属Caの粉末を還元反応容器内に供給し続ける必要がある。

## 【0020】

本発明者らは、Ca還元によるTi製造方法を工業的に確立するためには、還元反応で消費される溶融塩中のCaを経済的に補充する必要があると考え、その補充手段として、化学式2に示す可逆反応に着目した。

## 【0021】

## 【化2】



## 【0022】

即ち、還元によるTi製造方法の一つとしてハンター法がある。これはTiCl<sub>4</sub>をNaにより還元する方法である。Na及びNaClは反応性が低く、Ca及びCaCl<sub>2</sub>と比べて非常に取り扱いが簡単であり、NaClの電気分解及びこれによるNaの電解製造は既に工業的に確立した技術になっている。しかし、Na還元を用いたハンター法では、Na還元によりサブロクと呼ばれるTiの2価、3価の塩化物が生成する。このサブロクはTiの生成効率を下げるだけでなく、溶融塩中に溶解するため、溶融塩を電解で再使用するとサブロクの間で酸化還元反応が起こり、Naの生成効率（電流効率）が著しく低下する。このため、NaによるTiCl<sub>4</sub>の直接還元は困難であり、多段処理を余儀なくされるために、安価なTiを製造することは困難である。

## 【0023】

ところが、この金属NaをCaCl<sub>2</sub>に混入すると、化学式2に示す特徴的な可逆反応が起きることが、本発明者らによる調査から判明した。詳しく説明すると、Ca還元による金属Tiの製造方法においては、溶融塩として基本的に融点が780°CのCaCl<sub>2</sub>を用いる（特許文献3）。しかし、CaCl<sub>2</sub>-NaCl、CaCl<sub>2</sub>-KC<sub>1</sub>といった2元系の溶融塩や、CaCl<sub>2</sub>-NaCl-KC<sub>1</sub>といった3元系の溶融塩のように、CaCl<sub>2</sub>に対して他の塩、例えばNaCl、KC<sub>1</sub>、LiCl及びCaF<sub>2</sub>のうちの少なくとも1種を混合し、多元系溶融塩とすることにより、塩の融点が下がり、溶融塩の温度低下が可能になる。その結果、炉材の耐久性が増すと共に、炉材コストの低減が可能になり、更には液面からのCaや塩の蒸発の抑制も可能になる。

## 【0024】

これに加え、多元系の溶融塩のなかでも、CaCl<sub>2</sub>にNaClを加えた混合溶融塩は、とりわけ特徴的である。図2はCaCl<sub>2</sub>とNaClの2元系混合溶融塩における比率と融点の関係を示している。CaCl<sub>2</sub>の融点は単独では約780°Cである。一方、NaClの融点は単独では800°C強である。しかし、これらを混合すると、融点が下がり、最低で約500°Cまで下がる。そして、NaClの混合比率が約20~45%の範囲で、混合塩の融点は600°C以下となる。

## 【0025】

そしてCaCl<sub>2</sub>-NaCl、CaCl<sub>2</sub>-NaCl-KC<sub>1</sub>のようなCaCl<sub>2</sub>及びNaClを含む多元系の混合溶融塩では、前記の化学式2に示すように、溶融塩の温度が600°C超では飽和した金属がNaとして存在するが、600°C以下では飽和した金属がCaに代わるのである。この現象を利用し、CaCl<sub>2</sub>を含む600°C以下の溶融塩にNaを投入すると、NaがCaに代わり、そのCaがCaCl<sub>2</sub>に分散した溶融塩ができる。

その溶融塩中にTiCl<sub>4</sub>を供給するならば、これが溶融塩中の溶解Caにより還元される。

### 【0026】

つまり、600°C以下に保持されたCaCl<sub>2</sub>含有の溶融塩にNaを添加するならば、反応性が高いCaが直接的に取り扱わざとも、CaがCaCl<sub>2</sub>に溶解した反応性の高い溶融塩が生成され、これによりサブロクを生じないCaによるTiCl<sub>4</sub>の直接還元が可能になるのである。

### 【0027】

本発明はかかる考察を基礎として開発されたものであり、Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であって、CaCl<sub>2</sub>を含み且つ600°C以下に保持した溶融塩中にNaを導入してCaを生成する、Na導入によるCa生成工程と、TiCl<sub>4</sub>を含む金属塩化物を前記溶融塩中に供給して、前記溶融塩中に生成されたCaと反応させることにより、前記溶融塩中にTi又はTi合金を生成する、還元反応によるTi生成工程と、前記溶融塩中に生成された前記Ti又はTi合金を前記溶融塩から分離するTi分離工程とを含む、Ca還元によるTi又はTi合金の製造方法を要旨とする。

### 【0028】

本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法においては、例えば溶融塩として溶融CaCl<sub>2</sub>が反応槽内に保持される。但し、その溶融塩は融点が600°C以下となるように例えばNaClとの混合溶融塩とされる(図2参照)。この溶融塩にNaを投入すると、NaはCaに変り、しかも、そのCaはNaと異なり溶融塩(CaCl<sub>2</sub>)中に溶けた状態となる。そして、この状態で溶融塩中に例えばTiCl<sub>4</sub>が供給されることに解した状態となる。そして、この状態で溶融塩中に例えばTiCl<sub>4</sub>が供給されて、粉状及び/又は粒状の金属Tiが生成され、生成された金属Tiを溶融塩から分離することにより、電解製造が容易なNaから、サブロクを生じないCaによる直接還元が行なわれることになる。なお、以下の説明では粉状及び/又は粒状の金属TiをTi粒と総称する。

### 【0029】

かくして、金属Caの補給なしに、しかもCaの独立した取り扱いを要することもなく、極めて経済的かつ効率的に金属Tiが還元製造されることになる。

### 【0030】

加えて、溶融塩中のCa還元によるTi粒の生成では、還元反応場が広がり、同時に発熱領域も広がる。更に、850°Cでの蒸気圧はMgが50mmHg(6.7kPa)であるのに対し、Caは2mmHg(0.3kPa)と極めて小さい。この蒸気圧の違いのあるため、容器上部内面へのTi析出量はMgに比べてCaの方が格段に少ない。従って、本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法においては、TiCl<sub>4</sub>供給速度の大幅増大も可能になる。

### 【0031】

その上、CaはMgより濡れ性(粘着性)が劣る上に、析出Ti粒子に付着するCaがCaCl<sub>2</sub>に溶解するので、生成チタン粒子同士の凝集が少なく、焼結も圧倒的に少ない。このため、生成Tiを粉粒状態で反応容器外へ取り出すことができ、連続的なTi製造操作も可能になる。

### 【0032】

本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法においては、Na導入によるCa生成と、還元反応によるTi生成とを同一反応槽内で行なうことができる。これにより、設備構成が簡単になり、経済性がより一層向上する。

### 【0033】

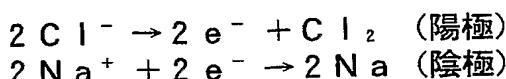
Caの生成に使用するNaは、NaClを含む溶融塩の電気分解(電解工程)により生成することができる。Naの電解製造は既に確立した技術であり、経済性に優れる。Tiの生成に使用した後の溶融塩(例えば生成Tiから分離した溶融塩)を電解工程に導入するならば、溶融塩、NaといったCa供給源の循環により、Ti又はTi合金の製造をより経済的に行なうことができる。

## 【0034】

Naの電解製造（電解工程）では、化学式3に示す反応によりNaが生成される。

## 【0035】

## 【化3】



## 【0036】

この電解工程で注意すべきことは、溶融塩の温度を600°C超に保持し、Naを生成することである。電解工程での溶融塩の温度が600°C以下であると、Caが生成する。電解工程でいま一つ注意すべき点は、陰極側に生成したNaや未反応の混入Naが、陽極側に生成したCl<sub>2</sub>と結合してNaClに戻るバックリアクションを防ぐことである。バックリアクションが発生すると、その現象に電解電流が消費されるため、電流効率が低下する。

## 【0037】

陰極側に生成したNaが、陽極側に生成したCl<sub>2</sub>と結合してNaClに戻るバックリアクションに対しては、電解槽に、槽内の溶融塩の流通を許容しつつ槽内を陽極側と陰極側に仕切り、且つ槽内の陰極側で生成したNaが陽極側へ移動を阻止する隔膜を設けるのが有効である。この隔膜は、反応槽内を陽極側から陰極側へ向かう溶融塩の一方向流と組み合わせるのが有効である。

## 【0038】

また、Ti生成に使用した後の溶融塩を電解工程へ導入する場合、溶融塩に含まれる未反応のCaが電解工程へ混入するおそれがある。未反応のCaが電解工程（600°C超）へ混入すると、そのCaがNaに戻り、陽極側に生成したCl<sub>2</sub>と結合してNaClに戻るバックリアクションが発生する。これに対しては、Tiの生成に使用した後の溶融塩を電解槽へ導入する前に、電解槽の外で一旦600°C超に昇温するのである。そうすると、溶融塩中の未反応溶解金属が、溶融塩に溶解するCaから溶融塩に溶解し難いNaに変り、Naの分離除去が可能となる。そして、そのNaの分離除去の後に溶融塩を電解槽へ導入するならば、未反応Naの混入及びこれによるバックリアクションが防止される。

## 【0039】

電解工程でも溶融塩の温度は600°C超に保持されるので、Na分離工程で溶融塩の温度を600°C超に加熱しても、経済性が特に悪化するということはない。

## 【0040】

溶融塩中へのTiCl<sub>4</sub>の供給形態としては、TiCl<sub>4</sub>を溶融塩中へガス状態で直接供給するのが、溶融塩中のCaに対するTiCl<sub>4</sub>の接触効率が高いことから特に好ましいが、TiCl<sub>4</sub>液の供給も可能であり、更には溶融塩の液面にTiCl<sub>4</sub>液体やガスを供給することも可能である。

## 【0041】

そして更に、TiCl<sub>4</sub>の供給に関して、TiCl<sub>4</sub>のCa還元法では、Mg還元によるクロール法と比べて、次のような興味ある事実も判明した。

## 【0042】

Mg還元を用いるクロール法では、溶融Mg液の液面にTiCl<sub>4</sub>の液体を供給するが、過去には反応場の拡大を狙って溶融Mg液の液中にTiCl<sub>4</sub>のガスを供給することも考えられた。しかし、前述したとおり、Mgの蒸気圧が大きいため、供給ノズルへMg蒸気が侵入し、TiCl<sub>4</sub>と反応して供給管を閉塞させてしまう。また、溶融塩中にTiCl<sub>4</sub>のガスを供給しても、ノズル閉塞の問題は依然として残る。なぜなら、供給管の閉塞頻度は低下するが、TiCl<sub>4</sub>のバブリングにより溶融物が攪拌され、供給ノズルに溶融Mgが到達する場合があるからである。そして何よりも、溶融塩中にTiCl<sub>4</sub>を供給しても、その溶融塩中にMgが溶解しないため、溶融塩中ではTi析出反応が起こりにくくても、

**【0043】**

これに対し、 $TiC_{14}$  の  $Ca$  還元法では、溶融塩中に  $TiC_{14}$  のガスを供給する場合に供給ノズルの閉塞が発生しにくい。このため、溶融塩中への  $TiC_{14}$  ガスの供給が可能となる。ノズルが閉塞しにくい理由としては、溶融  $Ca$  の蒸気圧が小さいことの関与も考えられる。

**【0044】**

即ち、 $TiC_{14}$  の  $Ca$  還元法である本発明の  $Ti$  又は  $Ti$  合金の製造方法においては、 $TiC_{14}$  のガスや液体を溶融塩中へ直接供給するのが好ましく、ガス状態での供給が特に好ましいが、実際の操業上もこの供給形態が問題なく可能なのである。また、溶融塩の液面に  $TiC_{14}$  の液体やガスを供給することを妨げないが、これらの供給形態も問題なく可能である。

**【0045】**

溶融塩中に生成した  $Ti$  粒の取り扱いに関しては、反応槽内で溶融塩から分離することも可能であるが、その場合はバッチ方式となる。生産性を高めるためには、生成  $Ti$  が粒子状で得られることを利用して、溶融塩と共に反応容器外へ抜き取り、容器外で溶融塩からの  $Ti$  粒の分離を行うのがよい。機械的な圧縮による絞り操作などにより、 $Ti$  粒を溶融塩から簡単に分離することができる。

**【0046】**

電気分解で生成された  $C_{12}$  の取り扱いについては、これを  $C$  と  $TiO_2$  に反応させて  $TiC_{14}$  を生成し、これを反応容器内での  $Ti$  の生成反応に使用するのが好ましい。

**【0047】**

$Ti$  の原料に関しては、基本的に  $TiC_{14}$  を使用するが、 $TiC_{14}$  と他の金属塩化物とを混合して使用することで、 $Ti$  合金を製造することも可能である。 $TiC_{14}$  も他の金属塩化物も同時に  $Ca$  により還元されるため、この方法によって  $Ti$  合金粒を製造することができるるのである。

**【0048】**

生成される  $Ti$  又は  $Ti$  合金のサイズについては、平均粒径で  $0.5 \sim 50 \mu m$  が好ましい。なぜなら、この粒サイズで生成した  $Ti$  又は  $Ti$  合金は、溶融塩と一緒に流動させることができがあり、反応槽からの取り出しが容易であるからである。即ち、 $0.5 \mu m$  未満では、溶融塩と  $Ti$  又は  $Ti$  合金を分離することが困難であり、 $50 \mu m$  超では、反応槽から  $Ti$  又は  $Ti$  合金を溶融塩と一緒に取り出すことが困難である。

**【0049】**

このようなサイズの  $Ti$  又は  $Ti$  合金を生成するためには、 $Ti$  生成工程に使用される溶融塩中の  $Ca$  濃度を  $0.01\%$  以上に管理するのが有効である。この  $Ca$  濃度が  $0.01\%$  未満であると、 $Ti$  が生成されずにサブロクが生成し、 $Ti$  生成効率を低下させることになる。 $Ca$  濃度の上限については溶融塩の組成及び温度により決まる。 $Ca$  濃度の特に好ましい範囲は  $0.3\%$  以上である。この濃度であれば局所的な  $Ca$  濃度の低下が生じても安定して  $Ti$  が生成され、サブロクの生成による  $Ti$  生成効率の低下は生じない。

**【発明の効果】****【0050】**

本発明の  $Ca$  還元による  $Ti$  又は  $Ti$  合金の製造方法は、 $TiC_{14}$  を還元する方法であるので、高純度の金属  $Ti$  又は  $Ti$  合金を製造できる。その還元剤に  $Ca$  を使用し、特に、 $CaC_{12}$  を含み且つ  $Ca$  が溶解した溶融塩を反応槽内に保持し、その溶融塩中の  $Ca$  に  $TiC_{14}$  を含む金属塩化物を反応させて溶融  $CaC_{12}$  液中に  $Ti$  粒又は  $Ti$  合金粒を生成させるので、 $Ti$  の原料である  $TiC_{14}$  の供給速度を増大できる。更に  $Ti$  粒又は  $Ti$  合金粒を生成できることにより、連続的な製法を可能にする。そして何よりも、取り扱いが容易な  $Na$  から  $Ca$  を生成し溶融塩に溶解させて、高価な金属  $Ca$  の補充はもとより、取り扱いが難しい  $Ca$  の操作さえも不要にする。これらにより、高純度の金属  $Ti$  又は  $Ti$  合金を能率よく経済的に製造できる。

**【発明を実施するための最良の形態】**

**【0051】**

以下に本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。図1は本発明の一実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。

**【0052】**

本実施形態では、Naの導入によりTiを生成する反応槽1と、生成したTiを分離する分離槽2と、Naを生成する電解槽3とが使用される。

**【0053】**

反応槽1は、溶融塩としてCaCl<sub>2</sub>とNaClの混合溶融塩を保持しており、より具体的には、融点が600°C以下になる比率で混合されたCaCl<sub>2</sub>とNaClの混合溶融塩を、その融点以上、且つ600°C以下の温度で保持している。反応槽1の内部は、隔壁4によりNa導入側と原料導入側とに底部を残して分離されている。

**【0054】**

反応槽1では、槽内のNa導入側に溶融Naが導入され、原料導入側の溶融塩中にTiの原料であるガス状のTiCl<sub>4</sub>が分散して注入される。溶融塩の温度が600°C以下のることにより、導入されたNaは溶融塩中のCaCl<sub>2</sub>と反応してCaを生成する。そのCaは溶融塩に溶解し、反応性の高いCaが溶解したCaCl<sub>2</sub>を生成する（化学式2）。

**【0055】**

そして、反応槽1内の原料導入側では、その溶融塩中に供給されるTiCl<sub>4</sub>が、溶融塩中の溶解Caで還元されることにより、粒子状の金属Tiが生成される。生成されたTi粒は比重差により逐次、原料導入側の底に溜まる。

**【0056】**

反応槽1内の原料導入側の底に溜まるTi粒は、その底に存在する溶融塩と共に、反応槽1から逐次抜き出され、分離槽2へ導入される。分離槽2では、反応槽1から溶融塩と共に抜き出されたTi粒が、溶融塩から分離される。具体的には、そのTi粒を圧縮して溶融塩を絞り取る。得られたTi粒は溶解されTiインゴットとされる。

**【0057】**

分離槽2では又、槽内の溶融塩の温度が600°C超に保持される。反応槽1から抜き出される溶融塩は使用済みであり、Caを消費されてはいるものの、若干量の未反応Caを含んでいる。分離槽2での溶融塩の温度が600°C超に保持されることにより、未反応のCaが、溶融塩に溶解し難いNaに変り、溶融塩上に浮上分離する（化学式2）。分離したNaを反応槽1内のNa導入側へ戻すことにより、溶融塩中の未反応Caが、Naとして分離除去される。

**【0058】**

Ti粒及びNaが分離された溶融塩は電解槽3に導入される。電解槽3では、分離槽2と同様に溶融塩が、Naを生成する600°C超に保持されており、これにより溶融塩中のNaClからNaが電解製造される。即ち、溶融塩中のNaClが陽極5と陰極6の間で電気分解され、陽極5の側でCl<sub>2</sub>ガスが発生し、陰極6の側でNaが生成される。

**【0059】**

電解槽3の内部は、隔膜7により陽極側と陰極側に分離されている。分離槽2からの溶融塩は、電解槽3内に導入される。隔膜7は、溶融塩の陽極側から陰極側への流動を許容しつつ、陰極6の側で生成したNaが陽極5の側に移動するのを阻止する。

**【0060】**

ここで、電解槽3内の陽極側に導入される溶融塩中にNaが混入していると、そのNaが陽極側で発生するCl<sub>2</sub>ガスと反応してバックリアクションが発生する。しかるに、本実施形態では、分離槽2でTi粒と共に溶融塩中の未反応CaがNaの形で溶融塩中から除去されている。よって、未反応のNaが電解槽3内の陽極側に混入することによるバックリアクション及びこれによる電流効率の低下が防止される。

**【0061】**

つまり、ここにおける分離槽2は、Ti分離工程とNa分離工程を兼ねる構成になっており、反応槽1から抜き出した溶融塩を電解槽3へ導入する前に、溶融塩中の未反応Caを事前にNaに変えて除去することにより、合理的、経済的な操業を可能にする。分離槽2で溶融塩から分離されたNaは反応槽1内のNa導入側へ返送され、ここで600℃以下に温度管理されることによりCaに戻り、還元反応に再使用される。

#### 【0062】

一方、電解槽3内の陽極側で発生したCl<sub>2</sub>ガスは塩化工程へ送られる。塩化工程では、TiO<sub>2</sub>がCと共に塩化処理されることにより、Tiの原料であるTiCl<sub>4</sub>が生成される。生成されたTiCl<sub>4</sub>は反応槽1に導入され、Ca還元によるTi粒の生成に循環使用される。副生するCO<sub>2</sub>は系外へ排出される。

#### 【0063】

このように、本実施形態では、反応槽1内で溶融塩中の溶解Ca還元によるTi粒の生成が行なわれる。Ti粒の生成に伴って消費されるCaは、取り扱いの容易なNaの形で反応槽1内に補充される。このため、固体Caの補充も取り出しあることなく、Ca還元による高品質なTi粒が、連続的かつ経済的に製造される。

#### 【0064】

しかも、そのNaは、使用済みの溶融塩を電解槽3で電気分解することにより製造され、循環使用されるので、外部からのNaの補充さえも必要としない。従って、経済性が特に優れる。

#### 【0065】

更に、分離槽2では、Ti分離と共にNa分離も行なわれ、電解槽2へのNaの混入が防止されると共に、電解槽3内では、陰極側で生成するNaが陽極側へ流入する事態が回避される。これらのために、電解槽3でのバッククリアクションが効果的に防止され、高い電流効率が確保される。

#### 【0066】

更に又、反応槽1では、溶融塩の温度が600℃以下と低温に保持されているので、炉材の寿命が伸び、炉材コストの低減も可能となる。CaはMgと比べて反応性が高く、量産ではCaに長期間耐える炉材の開発が重要な技術課題であるが、600℃以下という低温還元により溶融塩の操業温度が下がり、炉材に対する負荷が軽減されるので、この課題の解決に向けて大きな進展が期待できるのである。

#### 【0067】

なお、分離槽2内の溶融塩の温度を、反応槽1と同じ600℃以下にすることも当然可能である。

#### 【0068】

分離槽2及び電解槽3で溶融塩の温度を600℃超に管理する場合、上限温度としては熱効率及び炉材の耐久性の点から800℃以下が望ましい。一方、溶融塩の温度を600℃以下に管理する場合の下限温度は使用塩の融点であり、槽内での温度分布が存在することを考慮すると融点+20℃が特に好ましい。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0069】

【図1】本発明の一実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。

【図2】CaCl<sub>2</sub>とNaClの混合溶融塩における混合比率と融点の関係を示すグラフである。

#### 【符号の説明】

#### 【0070】

- 1 反応槽
- 2 分離槽
- 3 電解槽
- 4 隔壁
- 5 陽極

6 陰極  
7 隔膜

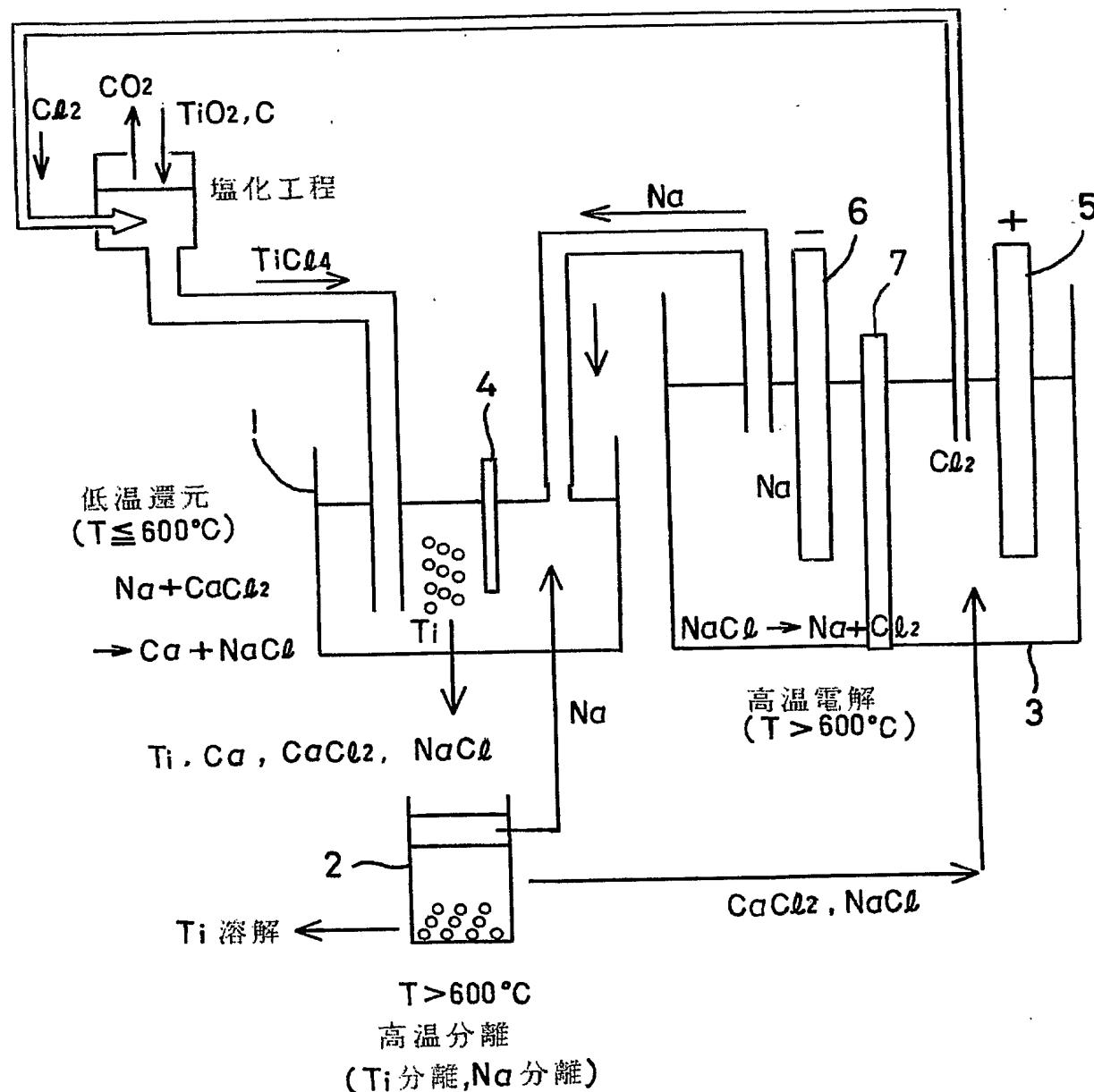
特願2004-056245

ページ： 1/

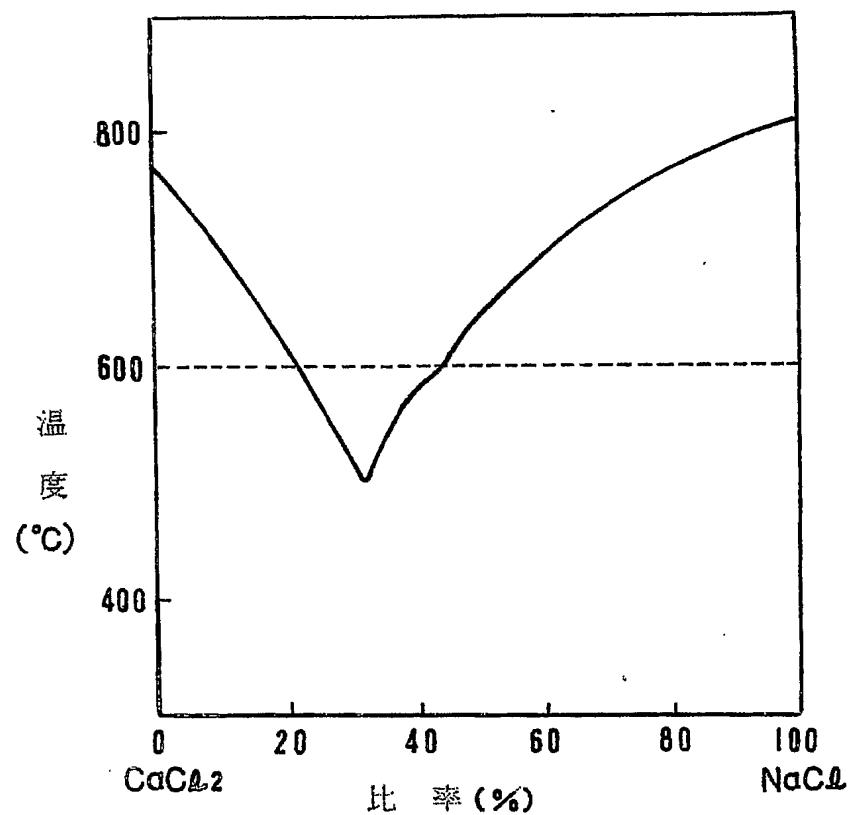
【書類名】 図面

出証特2004-3107426

【図 1】



【図2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 TiCl<sub>4</sub> をMgにより還元するクロール法より、高能率に金属Tiを製造する。

【解決手段】 CaCl<sub>2</sub> 及びNaClを含む混合溶融塩を反応槽1内に600℃以下の温度で保持する。反応槽1内にNaを導入すると共に、Ti原料であるTiCl<sub>4</sub>を導入する。反応槽1内に導入されたNaはCaになって溶融塩中に溶解し、溶融塩中に導入されたTiCl<sub>4</sub>を還元することにより、Ti粒が生成する。生成したTi粒は溶融塩と共に分離槽2へ導入され、Ti粒及びNaが溶融塩から分離される。残った溶融塩は電解槽3へ導入され、600℃以上の高温電解によりNaを生成する。生成したNaは反応槽1へ導入され、反応槽1で消費されるNaを補充する。600℃を臨界点とする溶融塩の温度変化による可逆反応を利用して、反応性の高いCaを直接的に使わず、扱い易いNaを循環使用することにより、Ca還元によるTi製造を経済的に行う。

【選択図】 図1

特願 2004-056245

## 出願人履歴情報

識別番号 [397064944]

1. 変更年月日 2002年 1月 18日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 兵庫県尼崎市東浜町1番地  
氏 名 住友チタニウム株式会社